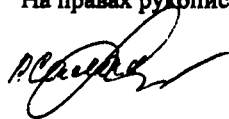


С- 786845

На правах рукописи



Салахова Рената Альмировна

**ВЫСОКОПРОЧНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ СТЕНОВЫЕ ИЗДЕЛИЯ
ИЗ ЛЕГКОПЛАВКИХ ГЛИНИСТЫХ
И ОПАЛ-КРИСТОБАЛИТОВЫХ ПОРОД**

05.23.05. – Строительные материалы и изделия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2011 г.

Работа выполнена в ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт строительных материалов и конструкций им. П.П.Будникова»

Научный руководитель – кандидат технических наук, доцент
Ашмарин Геннадий Дмитриевич

Официальные оппоненты – доктор технических наук, профессор
Гаряев Михаил Саулович

- доктор технических наук, профессор
Габдуллин Маммуд Гарифович

Ведущая организация – Федеральное государственное унитарное предприятие
«Центральный научно-исследовательский институт
геологии и рудных полезных ископаемых»
(ФГУП «ЦНИИгеолосурд»), г.Казань

Защита состоится 4 апреля 2011г. в 13.00 часов на заседании диссертационного
совета Д 212.077.01, при Казанском государственном архитектурно-строительном
университете по адресу:
420043, г.Казань, ул. Зеленая, д.1, КГАСУ, ауд.3-203 (Зал заседаний Ученого
совета);

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного
архитектурно-строительного университета.

Автореферат разослан 3 марта 2011г.

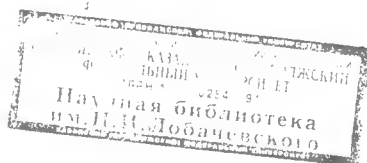
НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000584068

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.т.н., профессор

Абдрахманова Л.А.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Одна из самых актуальных технологических проблем современности состоит в создании новых материалов и их масштабном производстве. Одним из направлений современной архитектуры является постепенный возврат от однообразной крупнопанельной застройки к домостроению с использованием новых строительных и отделочных керамических материалов высокого качества.

Современные ограждающие конструкции претерпевают серьезные изменения. Введение повышенных требований к теплозащите зданий и сооружений с целью снижения затрат на отопление зданий привело к применению многослойных конструкций наружных стен, в которых облицовочный слой отделен плитным утеплителем от конструктивной части стены, что ухудшает его температурный режим и повышает число циклов замораживания и оттаивания. Столь серьезное качественное изменение физических процессов в наружных ограждающих конструкциях должно обеспечиваться изменением требований к физическим свойствам материалов.

Одной из оптимальных является конструкция стены, состоящая из пустотело-поризованных керамических блоков, облицованных клинкерным кирпичом. Именно по этой причине в ряде зарубежных стран, а в последние годы и в России, стали применять для возведения стен зданий крупноформатные пустотело-поризованные керамические блоки и керамический клинкерный кирпич с повышенными характеристиками по прочности и морозостойкости.

Современная технология производства пустотело-поризованной керамики позволяет достичь сочетания низкой теплопроводности и высокой «марочности» изделий. Однако интенсивное развитие производства пустотело-поризованной керамики ограничивается двумя основными факторами:

- необходимость технического перевооружения большинства заводов стеновой керамики;
- не всякое глинистое сырье отвечает требованиям, предъявляемым к сырью для производства данного вида продукции.

В России клинкерный кирпич производится в ограниченных объемах, поэтому в значительном количестве он завозится из-за рубежа по очень высокой цене. По причине ограниченности запасов и достаточно высокой температуры (не ниже 1350°C) спекания тугоплавких глин, которые традиционно применялись для производства клинкерных изделий, существует необходимость применения широко распространенных полиминеральных легкоплавких глинистых пород, модифицированных различными добавками.

Таким образом, учитывая тонкопористую структуру и высокую химическую активность опал-кристаллитовых пород, исследования по модификации легкоплавких полиминеральных глин опал-кристаллитовыми породами и разработка технологии производства высокопрочных, высокоэффективных и морозостойких керамических стеновых изделий на их основе являются весьма актуальными.

Цель работы – получение на основе легкоплавких полиминеральных глин и добавок опал-кristобалитовых пород (опок, трепелов, диатомита): клинкерного фасадного кирпича и пустотело-поризованных стеновых изделий с повышенными показателями прочностных и теплоизоляционных свойств.

Для достижения этой цели решались следующие задачи:

1. Исследовать физико-химические и технологические свойства распространенного полиминерального легкоплавкого глинистого сырья и опал-кristобалитовых пород.

2. Исследовать влияние добавки различных опал-кristобалитовых пород на технологические характеристики легкоплавких глин.

3. Исследовать физико-технические свойства, структуру и фазовый состав керамических материалов на основе легкоплавких глин, модифицированных опал-кristобалитовыми породами.

4. Опытным путем определить в композициях соотношение полиминеральной глины с добавками опал-кristобалитовых пород для производства различного вида керамических стеновых изделий, как пустотело-поризованных, так и клинкерных.

5. Разработать технологический регламент производства керамических стеновых материалов с высокими показателями по прочности и морозостойкости.

Научная новизна.

Разработаны научные предпосылки для получения керамического кирпича с высокими характеристиками по прочности и морозостойкости из композиций полиминеральных легкоплавких глин с опал-кristобалитовыми породами (диатомит, трепел, опока).

Показана возможность получения керамических клинкерных изделий из композиций полиминеральных легкоплавких глин и диатомита путем направленного регулирования состава и режима обжига с целью синтеза в черепке новообразований в виде кристобалита и повышенной доли стеклофазы при температуре обжига 1100-1170°C.

Установлено, что высокие прочностные свойства пустотело-поризованных изделий из композиций полиминеральных легкоплавких глин и трепела обусловлены образованием в черепке волластонита и повышенной доли стеклофазы при температуре обжига 1050°C.

Практическая значимость.

Разработаны составы композиций для производства высокопрочного клинкерного кирпича методом пластического формования на основе легкоплавких полиминеральных глин и диатомита.

Разработан технологический регламент производства высокопрочного лицевого клинкерного кирпича на основе легкоплавкой полиминеральной глины и диатомита на заводе ОАО "Алексеевская керамика".

Разработан технологический регламент производства теплоизоляционных керамических материалов на основе легкоплавкой полиминеральной глины и трепела для кирпичного завода в г. Алатырь.

Полученные результаты по улучшению сушильных свойств с вводом в состав шихты опал-кristобалитовых пород использованы Казанским комбинатом

строительных материалов при разработке технологического регламента по выпуску керамических изделий улучшенного качества.

Реализация результатов исследования.

Результаты исследований легли в основу технологического регламента производства керамических стеновых изделий и подготовительных работ по созданию цеха по производству клинкерных изделий мощностью 6 млн. штук кирпича нормального формата в год на заводе ОАО «Алексеевская керамика» (Алексеевский район, РТ).

Также разработан технологический регламент производства теплоизоляционных керамических изделий в г. Алатырь (Республика Чувашия) мощностью 60млн. штук кирпича нормального формата в год.

На защиту выносятся:

Результаты исследования:

- физико-химических и технологических свойств распространенного полиминерального легкоплавкого глинистого сырья и опал-кristобалитовых пород;
- влияния добавок различных опал-кristобалитовых пород на технологические характеристики полиминеральных глин;
- физико-технических свойств изделий, полученных при различных режимах обжига;
- структуры, фазового состава и эксплуатационных свойств керамики на основе легкоплавких полиминеральных глин, модифицированных опал-кristобалитовыми породами;
- рациональных составов сырьевой шихты и технологический регламент производства керамических стеновых изделий с высокими показателями по прочности, морозостойкости и теплозащитным свойствам.

Апробация работы.

Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на: Международной научно-практической конференции «Развитие керамической промышленности России: КЕРАМТЭК» (г.Санкт-Петербург, 2008г.; г.Казань, 2009г.); III Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Теория и практика повышения эффективности строительных материалов» (г.Пенза, 2008г.); XV Академических чтениях РААСН – международной научно-технической конференции «Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии» (г.Казань, 2010г.); Международной конференции с элементами научной школы для молодежи "Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии" (Белгород, 2010г.).

Публикации. Основные результаты опубликованы в 12 научных статьях, из них 7 в рецензируемых научных журналах и изданиях по списку ВАК РФ, издана монография и учебное пособие.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, основных выводов, списка литературы, включающего 134 источника, и 5 приложений. Работа изложена на 161 странице машинописного текста, содержит 50 рисунков и 26 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, поставлена цель научной работы, сформулированы задачи исследований, показана научная новизна и практическая значимость результатов.

В первой главе представлен аналитический обзор состояния производства изделий стеновой керамики. Проанализированы возрастающие требования к керамическим стеновым материалам.

Отмечено, что сопоставление свойств различных строительных материалов показывает, что по прочности, долговечности, огнестойкости, теплоизоляционным свойствам, экологическим характеристикам для применения в жилищном строительстве керамические стеновые изделия демонстрируют высокую конкурентоспособность. Указанные обстоятельства вызвали устойчивый рост производства стеновых керамических материалов в Российской Федерации.

По причине введением повышенных требований к теплозащите стен зданий ограждающим конструкциям требуются значительные изменения. Целью изменений является снижение затрат на отопление, а соответственно требуется использование оптимальной конструкции стены, отвечающей требованиям теплозащиты, комфортности и экономической целесообразности. Одной из таких является конструкция стены, состоящая из пустотело-поризованных керамических блоков, облицованных клинкерным кирпичом. В связи с этим в последние годы в России, как и во многих зарубежных странах, начали производить и применять крупноформатные пустотело-поризованные керамические блоки и клинкерный фасадный кирпич с повышенными характеристиками по прочности и морозостойкости.

В Россию завозится дорогостоящий клинкерный кирпич из зарубежных стран в связи с ограниченным количеством собственного производства. В отличие от Европы, где широко используются клинкерные материалы для облицовки, и все отделочные керамические материалы отвечают единому стандарту, в России отсутствуют нормативные общепромышленные документы на клинкерные изделия. Предприятия, которые производят клинкерные изделия, разрабатывают свои Технические Условия. Анализ требований по ТУ, зарубежным стандартам и наработанный опыт позволяют обобщить требования к клинкерному кирпичу (табл.1).

Таблица 1

Требования к клинкерным изделиям

Параметры	Фасадный клинкер
Водопоглощение, не более, %	6
Прочность при сжатии, МПа	35-80
Прочность при изгибе, МПа	2,9-8,4
Морозостойкость, не менее, циклы	50
Средняя плотность, не менее, кг/м ³	2000

Ввиду ограниченности запасов и высокой температуры плавления тугоплавких глин отечественных месторождений, традиционно применяющихся для

производства клинкерных изделий, является целесообразным проведение исследований возможности использования широко распространенных легкоплавких глин, модифицированных разными добавками с целью получения на их основе клинкерного кирпича, по свойствам не уступающего клинкерному кирпичу на основе тугоплавких глин. Известными исследователями, в частности, показана возможность получения клинкерных изделий из композиций легкоплавких полиминеральных глин с добавлением алюмо-кальцийсодержащих техногенных отходов, которые содержат шестивалентный хром. Однако этот способ может создать достаточно серьезные экологические проблемы. Известны разработки получения клинкерного кирпича на основе смеси легкоплавкой глины, тугоплавкой глины и кварцевого песка, а также смеси легкоплавких глин и металлических порошков. Однако модификация легкоплавких глин металлическими порошками представляется весьма дорогостоящей.

Важными являются исследования повышения эффективности и пустотелопоризованной стеновой керамики за счет модификации распространенных легкоплавких глин.

Зарубежные производители стеновой керамики Европы делают ставку в основном на производство крупноразмерных камней и блоков повышенной пустотности с поризованным черепком. Изделия отличаются улучшенными теплоизоляционными свойствами. Коэффициент теплопроводности находится в пределах $0,14-0,33 \text{ Вт/(м} \cdot ^\circ\text{C)}$ при средней плотности $600-1100 \text{ кг/м}^3$, прочность при сжатии $5-15 \text{ МПа}$. Современная технология производства пустотело-поризованной керамики позволяет достичь сочетания низкой теплопроводности и высокой «марочности» изделий. Однако интенсивное развитие производства пустотело-поризованной керамики ограничивается необходимостью технического перевооружения большинства заводов стеновой керамики и определенными предъявляемыми требованиями к глинистому сырью для производства данного вида продукции.

Для получения прочных стеновых материалов как основной сырьевой компонент использовались опал-кристаллитовые породы, отличающиеся тонкопористой структурой и высокой химической активностью, ранее в работах Ремизниковой В.И., Абдулгазимовой Р.Г., Митрошина И.А., Черняевой С.М., Иванюта Г.Н., Ходыкина Е.И. с применением модифицирующих добавок: алюмонатриевые добавки; асбестовые отходы; кальцийсодержащие компоненты; пиритные огарки.

Однако можно ожидать их эффективность и в качестве модификатора легкоплавких полиминеральных глин для получения высокопрочных и долговечных керамических материалов и установления закономерностей между структурой материала и его эксплуатационными свойствами, что и явилось предметом исследований настоящей работы.

Во второй главе приведена характеристика сырья (легкоплавких полиминеральных глин), отбор которого производился согласно ГОСТ 9169-75, и исследованных трепелов, диатомита и опоки по стандартным методикам.

Для испытаний были выбраны легкоплавкие (огнеупорность менее 1350°C) полиминеральные полукислые (содержание Al_2O_3 менее 14%)

монтмориллонитовые глины четырех месторождений (Алексеевское и Ключищинское Республики Татарстан, Атратьевское Республики Чувашия и Кунгурское Пермского края), являющиеся низкодисперсными (содержание частиц размером менее 1мкм от 15% до 40%), умеренно- и среднепластичными (число пластичности 7-15 и 15-25), с низким содержанием крупнозернистых включений (количество включений размером более 0,5мм менее 1%), без активных карбонатов, среднетемпературного спекания (температура спекания 1100-1300°С), среднечувствительные к сушке (100-180 секунд по методу А.Чижского). В качестве модификаторов выбраны опал-кристобалитовые породы четырех месторождений: Ново-Айбесиновское Республики Чувашия – трепел карбонатистый (содержание СаО – 25,69%), Первомайское Республики Чувашия – трепел монтмориллонитовый (содержание минерала монтмориллонит – 45%), Инзенское Ульяновской области – диатомит (доля рентгеноаморфной фазы 64%) и Балашейское Самарской области – опока (высокое содержание кварца 78,12% и монтмориллонита 37%). Минеральный и химический составы объектов исследования приведены соответственно в табл.2 и 3.

Характерной особенностью опал-кристобалитовых пород является, с одной стороны, наличие аморфной активной кремнекислоты, а с другой – тонкопористая структура, именно совокупность этих свойств обуславливает их высокую химическую активность в процессе обжига.

Наряду со стандартными испытаниями проведены исследования порового пространства методами ртутной порометрии и сканирующей электронной микроскопии, фазовой структуры (дифференциально-термический анализ и рентгенофазовый анализ).

Таблица 2

Минеральный состав глин и опал-кристобалитовых пород

№№ п/п	Минеральный состав. Содержание, % масс.							
	Монтмо-риллонит	Гидро-слода	Каолинит + хлорит	Полевой шпат	Кварц	Каль-цит	Ге-тит	Доло-мит
Алексеевское	45±3	3±1	5	-	40±3	1,5	-	-
Атратьевское	46±3	6±1	7	-	36±5	1	-	-
Ключищинское	38±2	5	2	9±2	46±6	1	-	-
Кунгурское	40±2	4	4	18±4	28±4	3±1	3±1	<0,5
	Монтмориллонит		Гидро-слода	Полевой шпат	Кварц	Каль-цит	Цеолит	ОКТ
Ново-Айбесиновское	14		9	<1	6	43	15	13
Первомайское	45		7	<1	21	4	12	11
Инзенское	25		5	Хлорит – 1%, РАФ – 64%				
Балашейское	37		5	-	38	3	8	9

Таблица 3

Химический состав глин и опал-кristобалитовых пород

№№ п/п	Химический состав сухого вещества, %												
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ общ.	ППП	Сумма
Алексеевское	68,46	0,72	10,50	4,51	-	4,81	2,22	2,31	-	-	0,14	6,27	99,94
Атратьевское	68,61	0,83	12,37	5,27	0,07	1,33	1,07	0,89	2,11	0,11	0,30	7,1	100,06
Ключищинское	65,31	0,74	11,03	4,07	0,09	5,05	2,40	1,00	2,25	0,31	0,13	7,68	100,06
Кунгурское	62,16	0,81	13,02	6,16	0,12	4,17	2,24	1,61	1,93	0,12	0,02	7,49	99,85
Ново-Айбесиновское	42,29	0,24	4,25	2,00	0,01	25,69	0,41	0,15	0,90	0,15	следы	23,66	99,75
Первомайское	71,85	0,40	8,68	3,10	-	5,60	0,96	-	-	-	следы	9,02	99,61
Инзенское	81,48	0,31	2,98	3,84	-	4,45	0,67	0,97	2,63	-	-	3,24	100,57
Балашейское	78,12	0,30	8,97	4,20	-	2,60	0,70	-	-	-	0,21	4,50	99,60

В третьей главе представлены технологические характеристики композиций исследованных полиминеральных легкоплавких глин с добавкой опал-кристобалитовых пород.

Таблица 4

Изменение пластичности шихты с опал-кристобалитовыми породами

Пластичность композиций глин и опал-кристобалитовых пород					
Алексеевское – 100% - 14,0					
Алексеевское + Инзенское		Алексеевское + Балашейское		Алексеевское + Первомайское	
10%	15,6	10%	14,6	10%	14,9
20%	17,2	20%	15,0	20%	15,7
30%	19,8	30%	16,2	30%	17,9
40%	13,6	40%	14,8	40%	16,2
Ключищинское – 100% - 11,3					
Ключищинское + Инзенское		Ключищинское + Балашейское		Ключищинское + Первомайское	
10%	12,5	10%	12,9	10%	12,5
20%	13,8	20%	14,6	20%	13,4
30%	15,3	30%	16,5	30%	15,1
40%	13,1	40%	13,9	40%	13,6
Кунгурское – 100% - 15,6					
Кунгурское + Инзенское		Кунгурское + Балашейское		Кунгурское + Первомайское	
10%	16,1	10%	16,4	10%	16,8
20%	16,9	20%	17,5	20%	17,2
30%	18,2	30%	18,1	30%	19,6
40%	15,8	40%	16,2	40%	16,5
Атратьевское – 100% - 19,5					
Атратьевское + Инзенское		Атратьевское + Балашейское		Атратьевское + Первомайское	
10%	19,9	10%	20,1	10%	19,7
20%	20,8	20%	20,8	20%	20,6
30%	21,4	30%	21,7	30%	20,9
40%	21,6	40%	21,3	40%	21,4

Установлено, что добавление в глины до 40% опал-кристобалитовых пород повышает число пластичности керамической массы в зависимости от вида и количества модификатора. Так, с добавлением в глину Алексеевского месторождения (умереннопластичное сырье, число пластичности 14,0) 10%; 20% и 30% диатомита число пластичности составило соответственно 15,6; 17,2 и 19,8

(среднепластичное); а при введении в шихту 40% диатомита число пластичности снизилось до 13,6, что можно объяснить падением пластической связности в связи с большим количеством кремнистого компонента. В меньшей степени влияет на изменение пластичности глин добавление трепела и опоки (табл.4).

Опал-кристобалитовые породы (до 40%) повышают формовочную влажность в составе масс полиминеральных легкоплавких глин (рис.1).

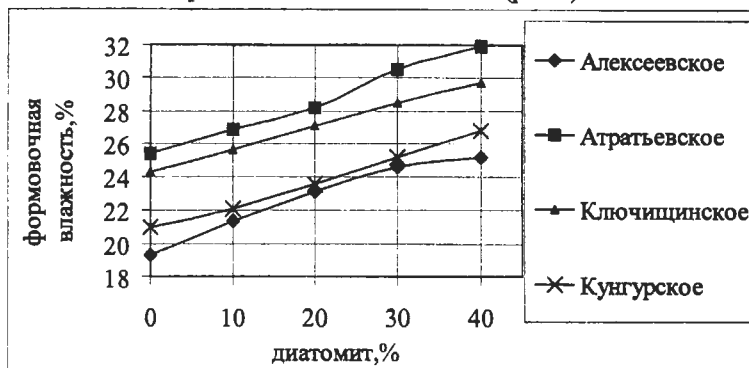


Рис.1. Изменение формовочной влажности с добавлением в глины диатомита Инзенского месторождения

Сушильные свойства модифицированных глинистых масс определялись по методу А.Чижского. Все глины при введении опал-кристобалитовых пород переходят из разряда среднечувствительных в малочувствительные (рис.2). Например, при добавлении в глину Алексеевского месторождения, которая в чистом виде дала трещину на 111 секунде, 10-ти % и 20-ти % диатомита первая трещина появилась, соответственно, на 130 и 167 секунде. А при содержании 30% диатомита образец выдержал сушку более 180 секунд без появления трещин.

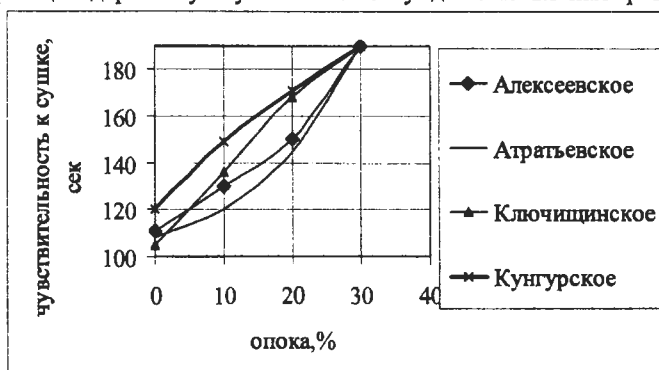


Рис.2. Изменение чувствительности к сушке с добавлением в глины опоки

При введении в состав шихты опал-кристобалитовых пород снижается и воздушная усадка (в образце из глины Алексеевского месторождения с добавлением 30% трепела Первомайского месторождения снизилась усадка с

10,9% до 9,32%), а также повышается критическая влажность (критическая влажность глины Кунгурского месторождения с добавлением 30% диатомита Инзенского месторождения выросла с 8,49% до 16,44%) (рис.3).

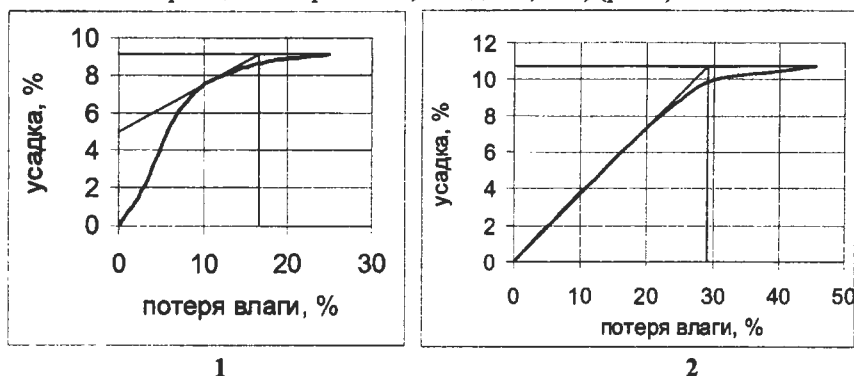


Рис.3. Кривые Бигота: 1 – глина Кунгурского месторождения. Критическая влажность 8,49%; 2 – глина Кунгурского месторождения (70%) и диатомит Инзенского месторождения (30%). Критическая влажность 16,44%.

Таким образом, введение в состав шихты опал-кristобалитовых пород снижает чувствительность к сушке, уменьшает воздушную усадку, повышает критическую влажность, снижая тем самым риск возникновения брака в процессе сушки, а также в последующем и к снижению огневой усадки, что следует из данных dilatometric studies of samples (рис.4).

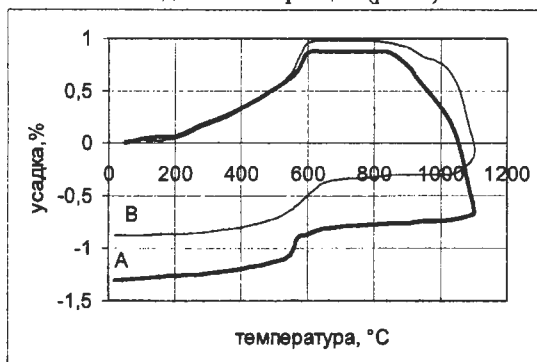


Рис.4. Дилатометрические кривые образцов: А. из глины Алексеевского месторождения; В. из композиции глины Алексеевского месторождения (70%) и диатомита Инзенского месторождения (30%)

Важными при получении керамического материала являются испытания на спекаемость композиций. Первоначально были проведены испытания на водопоглощение составов легкоплавких полиминеральных глин с различным содержанием диатомита, трепела и опоки. Результаты этих испытаний явились

предпосылкой для составления композиций для более подробных испытаний на спекаемость. Было выявлено, что глина Алексеевского месторождения даёт наименьший показатель по водопоглощению в композиции с диатомитом Инзенского месторождения, глина Ключищинского месторождения - в композиции с опокой Балашейского месторождения, а глина Кунгурского месторождения – с трепелом Первомайского месторождения.

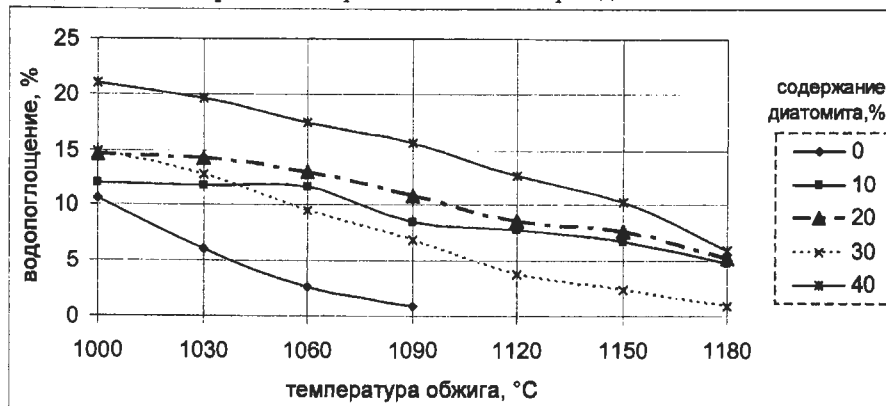


Рис.5. Зависимость водопоглощения от содержания диатомита Инзенского месторождения в композиции с глиной Алексеевского месторождения

Анализируя спекаемость составов композиций легкоплавких глин с опал-кristобалитовыми породами (рис.5), выявляется резкое снижение водопоглощения в интервале температур 1100-1170°C. По снижению уровня водопоглощения можно сделать вывод, что оптимальное соотношение опал-кristобалитовой породы в композициях с глинами составляет 70% глины + 30% добавки.

Модификация различных глин опал-кristобалитовыми породами расширяет интервал спекания легкоплавкой полиминеральной глины. Так, образцы из чистой легкоплавкой полиминеральной глины уже при температуре 1115°C теряют форму и оплавляются, а с добавлением опал-кristобалитовой фазы при этой же температуре и выше форма сохраняется.

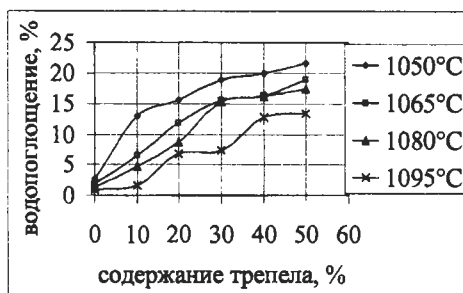
Показатель водопоглощения растет с увеличением доли добавленного модификатора. С ростом температуры обжига от 1000 до 1150°C показатель водопоглощения снижается.

Таким образом, проведенные испытания показали, что добавление диатомита, трепела и опоки к полиминеральным легкоплавким глинам дают приблизительно одинаковые результаты по спекаемости. Однако, опираясь на одно из важнейших требований к сырью для производства клинкерных изделий – кремнеземистый модуль (который должен быть в пределах 3-4,5), наиболее оптимальным для проведения дальнейших испытаний на физико-технические показатели является состав композиции полиминеральной легкоплавкой глины Алексеевского

месторождения и диатомита Инзенского месторождения (кремнезёмистый модуль – 3,8).

Для получения второго вида разрабатываемых изделий – пустотело-поризованных керамических блоков были проведены испытания на спекаемость полиминеральной легкоплавкой глины Атратьевского месторождения и карбонатистого трепела Ново-Айбесиновского месторождения.

С увеличением количества трепела в исходной композиции растет водопоглощение (рис.6А) и снижается плотность (рис.6В). Более стабильным при изменении температуры обжига остается водопоглощение образцов при содержании трепела 40%. В реальных промышленных условиях колебание температур в 15°С является практически неизбежным. В этой связи использование композиции с содержанием 30% трепела, когда в интервале 15°С водопоглощение изменяется практически в 2 раза, представляется проблематичным.



А



В

Рис.6. Зависимости водопоглощения (А) и плотности (В) от содержания трепела Ново-Айбесиновского месторождения в композиции с глиной Атратьевского месторождения

Полученные результаты по спекаемости дают предпосылки для дальнейших испытаний физико-механических свойств данного состава композиции на возможность получения пустотело-поризованных изделий.

Таким образом, из анализа полученных данных по спекаемости сделан выбор оптимальных составов для дальнейших испытаний физико-технических свойств:

- для получения клинкерных изделий - глина Алексеевского месторождения (70%) + диатомит Инзенского месторождения (30%);
- для получения пустотело-поризованных изделий - глина Атратьевского месторождения (60%) + трепел Ново-Айбесиновского месторождения (40%).

В четвертой главе представлены исследования физико-технических свойств и структуры материала для производства клинкерных стеновых изделий из композиции полиминеральной легкоплавкой глины Алексеевского месторождения и диатомита Инзенского месторождения. Установлено, что в интервале температур 1100-1170°С отмечается существенный рост плотности и прочности (рис.7 А и В).

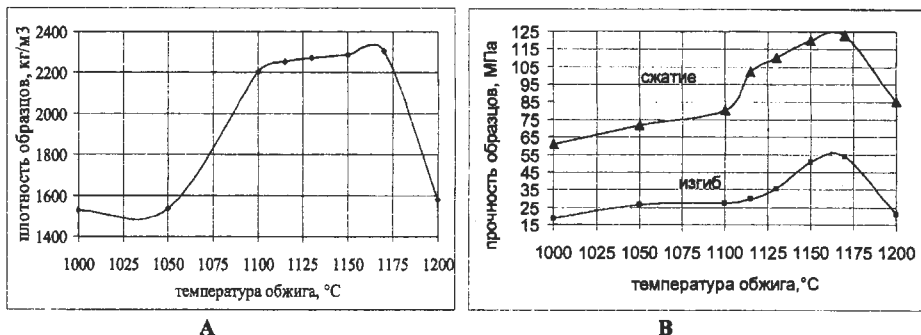


Рис.7. Зависимость плотности (А) и прочности при сжатии и при изгибе (В) образцов из композиции глины Алексеевского месторождения и диатомита Инзенского месторождения

Как видно из рентгенограмм образцов керамики (рис.8), полученной при различных температурах, относительное содержание минералов в образцах зависит от температуры обжига.

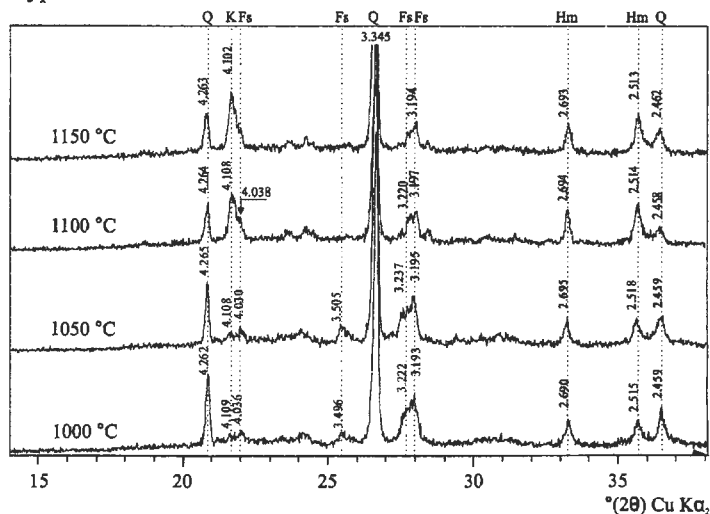


Рис.8. Фрагменты дифрактограмм образцов керамики после обжига при разных температурах. Обозначения: Q – кварц, K – кристобалит, Fs – полево шпат, Hm – гематит

Динамика этих изменений показана на рис.9А, где построены графики зависимости интегральных интенсивностей дифракционных рефлексов присутствующих кристаллических фаз от температуры обжига. Для кварца (Q) измерялась интенсивность рефлекса с $d=4,26 \text{ \AA}$, для кристобалита (K) – с $d=4,10 \text{ \AA}$, для гематита (Hm) – с $d=2,69 \text{ \AA}$, для полевого шпата (Fs) – суммарная интенсивность трудноразрешаемого дуплета рефлексов с $d=3,19$ и $3,22 \text{ \AA}$. Для

кварца и полевого шпата наблюдается обратная зависимость содержания их от температуры обжига, для кристобалита – прямая зависимость. Содержание гематита практически не изменяется. Разрушение кварца и полевого шпата и кристаллизация кристобалита имеют место именно в этом интервале (ближе к 1100°C).

Исследования подтверждают увеличение доли рентгеноаморфной фазы

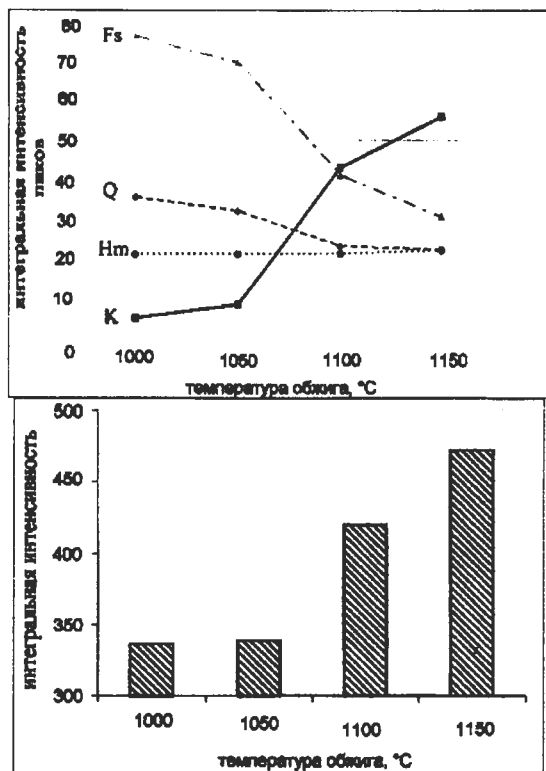


Рис.9. Изменение интенсивности: А.

дифракционных отражений кристаллических фаз от температуры обжига. Обозначения: *Fs* - полевошпатовая фаза, *Q* – кварц, *Hm* – гематит, *K* – кристобалит;

В. рентгеноаморфной фазы на дифракционной картине от температуры обжига

(рис.9В) с увеличением температуры обжига, чем в том числе и объясняются высокие значения прочности.

Для объяснения высоких прочностных показателей также была изучена и структура порового пространства, которая оказывает существенное влияние на физико-механические свойства и долговечность.

Исследования, проведенные в Институте катализа им. Борескова Г.К. РАН (г.Новосибирск), показали, что удельная поверхность пор обожженной глины

Алексеевского месторождения составляет 0,222м²/г, а её композиции с диатомитом, обожженной при той же температуре, - 1,920м²/г. При этом, средний диаметр пор уменьшился с 2537нм до 95нм. Распределение пор по размерам представлено на диаграммах (рис.10 А и В).

Можно сделать вывод, что поры нанометрового диапазона не снижают прочностные свойства изделий. Все испытанные образцы выдержали не менее 150 циклов замораживания и оттаивания без признаков деформации и потери массы. Таким образом, проведенные испытания образцов размером 200х100х52мм показывают, что из композиции полиминеральной легкоплавкой глины Алексеевского месторождения

и диатомита Инзенского месторождения можно получить клинкерные изделия

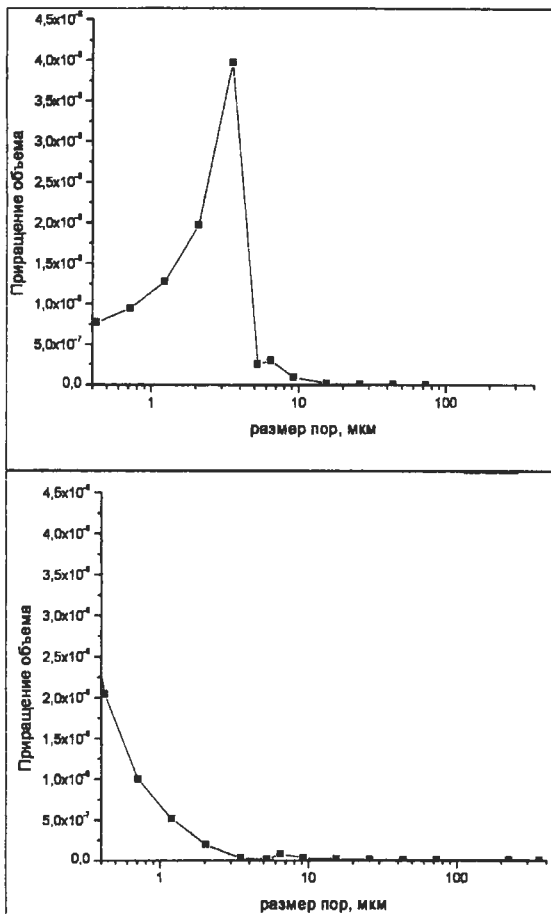


Рис.10. Распределение пор по размерам в керамике: А. из Алексеевской глины. Максимум на кривой распределения (средний диаметр пор) 2537нм. В. из композиции Алексеевской глины с диатомитом. Максимум на кривой распределения (средний диаметр пор) 95нм.

использовании (месторождение легкоплавкого глинистого сырья находится в радиусе нескольких километров от завода и меньшая отдаленность завозимого сырья-модификатора в 4,5 раза) и за счет более низких цен на требуемое количество диатомита по сравнению с тугоплавкой глиной. По приведенным данным при использовании 17.300 тонн сырья в год прогнозируется сравнительный экономический эффект от использования при производстве местного глинистого сырья и диатомита 23.250.000 рублей.

марки М-600 плотностью 2310 кг/м^3 с водопоглощением не более 2%.

Полученные изделия по классификации относятся к полнотелому лицевому кладочному клинкерному кирпичу с гладкой лицевой поверхностью для облицовки наружных стен зданий и сооружений. На базе проведенных испытаний был разработан

технологический регламент производства керамического клинкерного кирпича на заводе

ОАО «Алексеевская керамика». Был проведен расчет

технико-экономической эффективности получения клинкерных изделий из легкоплавких глинистых пород и диатомита при строительстве линии мощностью 6 млн. штук нормального формата, Очевидная экономическая

эффективность достигается за счет сокращения расхода средств на перевозку сырьевых материалов при их комплексном

В пятой главе представлены исследования физико-технических свойств и структуры материала для производства пустотело-поризованных стеновых изделий из композиции легкоплавкой глины Атратьевского месторождения с трепелом Ново-Айбесиновского месторождения. Все исследуемые образцы при температуре обжига 1050°C демонстрируют высокие прочностные свойства (50МПа при сжатии и 15МПа при изгибе) (рис.11).

Кальцийсодержащие материалы в керамическом производстве являются плавнями второго рода. Основные реакции в кальцийсодержащих массах происходят в твердой фазе при определенном соотношении компонентов и в интервале температур 900-1000°C. На протекание твердофазных реакций активность используемых реагентов оказывает большое влияние.

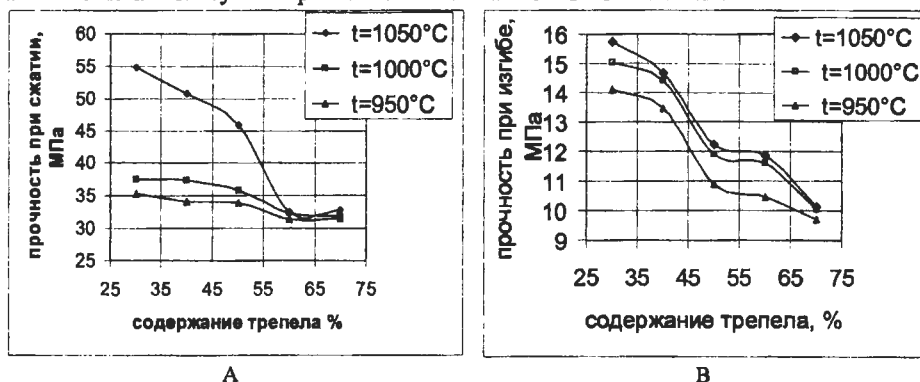


Рис.11. Зависимость прочности при сжатии (А) и при изгибе (В) в композиции глины Атратьевского месторождения и трепела Ново-Айбесиновского месторождения.

Высокие прочностные характеристики образцов композиции легкоплавкой глины с трепелом связаны с формированием при обжиге кристаллических новообразований и в первую очередь волластонита (табл.5).

Таблица 5

Фазовый состав (% масс) керамического кирпича на основе глины Атратьевского месторождения и трепела Ново-Айбесиновского месторождения

Наименование пробы	Фазовый состав, % масс (анализ минерального состава)					
	Плаг-оклаз	Кварц	Пироксен	Волластонит CaO·SiO ₂	Гематит Fe ₂ O ₃	Кристаллит β-кварц
Образец керамики (глина – 60%, трепел – 40%)	61	15	11	11	1	1

В то же самое время невысокие показатели плотности свидетельствуют о достаточно развитой поровой структуре, как и следует из данных электронной микроскопии (рис.12).

Сочетание высоких прочностных свойств с низкой плотностью достигается за счет мелких пор, разделенных стенками нанометрового диапазона, состоящих из кристаллических новообразований, в том числе волластонита.

Проведенные испытания показывают, что из композиции глины Атратьевского месторождения и трепела Ново-Айбесиновского месторождения возможно получить полнотелые поризованные изделия марки М-250 плотностью 1260 кг/м^3 и пустотело-поризованные (пустотность 40%) изделия марки М-175 плотностью 800 кг/м^3 с водопоглощением 20%.

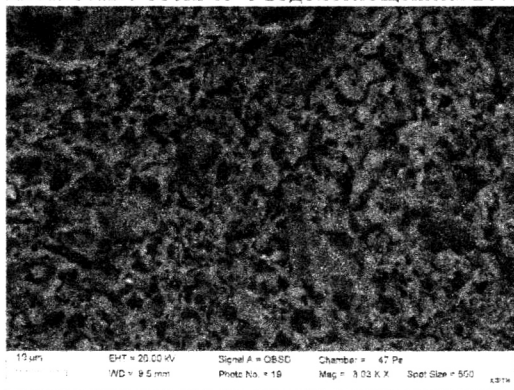


Рис.12. РЭМ-фото образца керамики из композиции глины Атратьевского месторождения с трепелом Ново-Айбесиновского месторождения, обожженного при температуре 1050°C , увеличение 3030.

Испытанный керамический пустотело-поризованный кирпич размером $240 \times 110 \times 64 \text{ мм}$ из композиции глины Атратьевского месторождения и трепела Ново-Айбесиновского месторождения (60/40%) по показателю "морозостойкость" соответствует марке F-100 (по ГОСТ 530-2007). Коэффициент теплопроводности полученных изделий составляет $\lambda = 0.15 \text{ Вт/м}^\circ\text{C}$, то есть изделия можно отнести к высокоэффективной керамике.

На базе проведенных испытаний был разработан технологический регламент производства теплоизоляционных пустотело-поризованных стеновых керамических изделий на кирпичном заводе в г. Алатырь.

Основные выводы.

1. На основании проведенных исследований показана возможность производства на основе легкоплавкого полиминерального глинистого сырья и опал-кристаллитовых пород фасадного клинкера и пустотело-поризованных стеновых керамических изделий.

2. Доказана возможность производства клинкерных керамических стеновых изделий при более низких температурах обжига $1100-1170^\circ\text{C}$ (на $100-150^\circ\text{C}$ ниже традиционно применяемых температур при обжиге тугоплавких глин), то есть по менее энергоемкой технологии марки М-600, F-150 плотностью 2310 кг/м^3 и с водопоглощением не более 2%.

3. Установлено, что с повышением температуры обжига в интервале температур $1000-1170^\circ\text{C}$ для производства клинкерных стеновых изделий в композиции легкоплавкой глины Алексеевского месторождения с диатомитом Инзенского месторождения (соотношение глины и диатомита 70:30) содержание

полевых шпатов и кварца сокращается, существенно возрастает содержание кристобалита, существенно повышается доля стеклофазы, сопровождающееся существенным увеличением прочности образцов при сжатии с 80 до 120 МПа и при изгибе с 27 до 50 МПа.

4. Установлено, что при обжиге для производства пустотело-поризованных изделий из композиции легкоплавкой глины Атратьевского месторождения с карбонатистым трепелом Ново-Айбесиновского месторождения (соотношение 60:40) формируются кристаллические новообразования, в том числе волластонит, и повышенная доля стеклофазы, что подтверждается высокой прочностью при сжатии и при изгибе. Получены полнотелые легковесные изделия марки М-250 плотностью 1260 кг/м^3 и пустотелые легковесные изделия марки М-175 плотностью 800 кг/м^3 с водопоглощением 20%.

5. Установлено, что при обжиге композиции полиминеральной глины с трепелом поры размером 2-3 мкм равномерно распределены по объему образца, что позволяет сочетать прочность с низкой плотностью; в процессе обжига композиции полиминеральной глины с диатомитом наблюдаются поры нанометрового диапазона и более крупные поры (2-3 мкм). Выявлено, что поры размером менее 1 мкм, равномерно распределенные по объему, не снижают прочностных свойств изделий.

6. Разработан и утвержден на заседании технического совета завода ОАО «Алексеевская керамика» технологический регламент производства керамических стеновых материалов, в том числе клинкерных, на основе глины Алексеевского месторождения Республики Татарстан с добавлением диатомита Инзенского месторождения Ульяновской области. Совместно с заводом ОАО "Казанский комбинат строительных материалов" разработан технологический регламент по выпуску конструкционно-поризованных керамических стеновых материалов. Разработан технологический регламент производства теплоизоляционных керамических изделий на строительство кирпичного завода мощностью 60 млн. штук условных кирпичей нормального формата в год в г. Алатырь Республики Чувашия.

Основное содержание работы опубликовано:

В рецензируемых научных журналах и изданиях по списку ВАК РФ:

1. Салахов А.М., Ливада А.Н., Салахова Р.А. Нанотехнология – гарантия заданных свойств керамических материалов // Строительные материалы. - 2008. - №4. – с.27-29.

2. Салахов А.М., Загидуллина Г.М., Салахова Р.А. Снижение энергоемкости керамического производства – путь повышения конкурентоспособности // Строительные материалы. – 2009. - №4. с.68-69.

3. Ласточкин В.Г., Ашмарин Г.Д., Салахова Р.А., Курносов В.В. Оптимизация процесса тепловой обработки керамических стеновых материалов с целью энергосбережения // Известия КГАСУ. – 2010. - №1(13). – с. 315-318.

4. Салахова Р.А., Ласточкин В.Г., Салахов А.М., Лыгина Т.З., Нефедьев Е.С. Производство керамических материалов: опыт предшествующих поколений и современные разработки // Известия КГАСУ. – 2010. - №1(13). – с.336-341.

5. Салахова Р.А., Салахов А.М., Хацринов А.И., Нефедьев Е.С. Вопросы оптимизации состава и дисперсности керамических масс для производства стеновой керамики // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. - №8. – с.335-342.

6. Салахов А.М., Салахова Р.А., Ильичева О.М., Морозов В.П., Хацринов А.И., Нефедьев Е.С. Влияние структуры материалов на свойства керамики // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. - №8. – с.343-349.

7. Салахов А.М., Кабиров Р.Р., Салахова Р.А., Нефедьев Е.С., Ильичева О.М. ОАО «Алексеевская керамика» на инновационном пути создания высокотехнологического производства // Строительные материалы. – 2010. - №12. – с.16-19.

В других изданиях:

8. Салахова Р.А., Ласточкин В.Г., Лыгина Т.З., Салахов А.М. Некоторые вопросы сушки изделий современной стеновой керамики // Материалы XV Академических чтений РААСН – международной научно-практической конференции «Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии». Казань. – 2010. – с.440-445.

9. Салахов А.М., Салахова Р.А. Управление структурой порового пространства изделий строительной керамики // Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии: сб. докл. Международной конференции с элементами научной школы для молодежи. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2010. – с.206-212.

10. Салахова Р.А. Опал-кristобалитовые породы как модификатор полиминеральных глин // Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии: сб. докл. Международной конференции с элементами научной школы для молодежи. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2010. – с.213-219.

11. Ливада А.Н., Салахов А.М., Салахова Р.А. Электронная микроскопия как один из методов формирования структуры керамики с высокими физическими свойствами // Материалы III Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых учёных / Пенза: изд-во Пензенского государственного архитектурно-строительного университета. - 2008. - с.133-137.

12. Ливада А.Н., Салахова Р.А., Апшмарин Г.Д. К вопросу развития производства поризованно-пустотелой стеновой керамики в России // Материалы III Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых учёных / Пенза: изд-во Пензенского государственного архитектурно-строительного университета. - 2008. - с.74-78.

13. Салахов А.М., Салахова Р.А. Керамика вокруг нас. – М.: РИФ «Стройматериалы», 2008. – 160с.

14. Салахов А.М., Салахова Р.А. Керамика для технологов: учебное пособие; Федер. агентство по образованию, Казан. гос. технол. ун-т. – Казань: КГТУ, 2010. – 236с.

Ротапринт ВНИИстром
Тираж 100 экз. Объем 1 п.л.
Заказ № 48
Подписано в печать 04.03.2011г.

102